

Title	Fundamental Absorption of Solid Solutions of Alkali Halides Containing KBr( Abstract_要旨 )
Author(s)	Murata, Takatoshi
Citation	Kyoto University (京都大学)
Issue Date	1969-01-23
URL	<a href="http://hdl.handle.net/2433/213058">http://hdl.handle.net/2433/213058</a>
Right	
Type	Thesis or Dissertation
Textversion	none

氏 名	村 田 隆 紀 むら た たかし
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	論 理 博 第 261 号
学位授与の日付	昭 和 44 年 1 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	<b>Fundamental Absorption of Solid Solutions of Alkali Halides Containing KBr</b> (臭化カリウムを含むハロゲン化アルカリ混晶の基礎吸収)
論文調査委員	(主 査) 教授 中井祥夫 教授 富田和久 教授 長谷田泰一郎 教授 浅井健次郎

### 論 文 内 容 の 要 旨

アルカリハライドの基礎吸収については、1930年以来多くの研究がなされているが、特に最近は精密測定が可能になり、吸収帯の微細構造が明らかにされてきている。他方、理論的にもこれらの物質のエネルギー帯構造の計算が多くなされ、電子的構造と光学的吸収構造の関連の研究も盛んになりつつある。固有吸収帯の低エネルギー端にあらわれる一対の鋭い吸収帯は、ハロゲンイオンの励起による励起子としてよく理解されているが、それより高エネルギー側の構造は未だその成因が明らかでない。中でも KBr は励起子帯の高エネルギー側に明瞭な三重構造を示す第二固有吸収帯を持っているが、その起源は確定していない。

本論文は、KBr において、その金属成分であるカリウムイオンを他の陽イオン、即ちルビジウム又はナトリウムイオンと一部置換した混晶、及びハロゲン成分である臭素イオンを塩素イオンと置換した混晶をつくり、それぞれの場合について、(1)混晶をつくったことが KBr の第一励起子帯や第二固有吸収帯(三重構造をもつ)に及ぼす影響を確かめること、(2)その影響の濃度依存性を追求することによって、特に第二固有吸収帯の成因を探ることをその目的としている。

吸収測定の結果、陽イオン置換の混晶系 (KBr-RbBr 及び KBr-NaBr) においては、第一励起子帯の形状は全濃度領域にわたって保たれていることがわかった。但し、吸収帯の変位の仕方は二つの系で大きく異なり、K-Rb 系では濃度に対して直線的に変位するが、K-Na 系では純物質の吸収帯よりも低エネルギー側にまで及ぶ変位をすることが観測された。第二固有吸収帯は、K-Rb 系については第一励起子帯と同様な振舞をするが、K-Na 系の場合には混晶中の NaBr の濃度の増加と共に三重構造が徐々に不明瞭になり、次第に NaBr に特有な幅広い単一の吸収帯として見わけがつかなくなるという結果を得た。

これらの測定に際し、結果の再現性ならびに精度を確かめるため、申請者は吸収測定に使用した混晶の薄膜の安定性を検討した。参考論文 1 及び 2 の研究から  $K^+$  イオンと  $Rb^+$  イオンが混在する塩は、安定な混晶をつくることが知られている。一方  $K^+$  イオンと  $Na^+$  イオンとは、イオン半径が大きく異なるため

にそれらのイオンを含む安定な混晶を、空気中でつくることはできない。そのため、K-Rb 系で行なった粉末試料のX線回折の実験をこの系では行なえないので、蒸着薄膜について直接電子線回折像を観察し、格子定数を決定した。その結果、この系においてもK-Rb 系と同様に混晶の格子定数は濃度と共に一様に変化し、その値が濃度の関数として一意的に定められることを見出し、薄膜が安定であることを確かめた。

これらの観測結果に基づき、申請者は陽イオン置換の混晶系における第一固有吸収帯のふるまいは、価電子帯、伝導帯共にそれぞれ単一の状態が混晶中で形成されていることの反映であると結論するに至った。また、KBr-NaBr 系における吸収帯の低エネルギー側への大きな変位の原因は、KBr-NaBr の伝導帯のエネルギー差の大きいことによると推論した。

KBr-KCl 混晶系については以前に Mahr による室温での測定ならびにその解析が試みられているが、今回の液体窒素温度における測定の結果、室温の場合の解析はあらためる必要のあることが判明し、Mahr によってえられた結論とは異なって KBr の第一励起子帯の変位は濃度に対して直線的でないこと、KBr の第二固有吸収帯の高エネルギー側の成分の強度が、KBr の濃度の減少とともに増大することなどの事実を確認した。

以上述べた種々の混晶系における第一励起子帯の振舞は、混晶の電子的構造と吸収帯の変化についての最近のモデル計算の結果とも、ほぼ一致することが、おのおの場合について確かめられた。

また、第二固有吸収帯についてはおのおの混晶系の場合の振舞の相異点を比較検討し、さらに、カリウム塩である KCl 及びKIのエネルギー帯構造の計算結果、および、小野寺・豊沢による励起子帯の理論を参照して、KBr における三重構造の吸収帯の成因は、ブリルアン帯の  $X_3$  状態への帯間遷移に伴う励起子である、と推論した。

### 論文審査の結果の要旨

この論文は、臭化カリウムを主体とするアルカリハライドの基礎吸収を詳しく測定し、それより得られる知見に基づいて、励起子帯及び電子構造について各種の考察を試みたものである。申請者は、アルカリハライドの固有吸収帯の成因を解明するために、例としてKBrをとりあげ、次のような方法を採用した。即ち KBr を中心にして、その金属成分を他のアルカリ金属イオン ( $\text{Na}^+$  又は  $\text{Rb}^+$ ) により置換した混晶、及びハロゲン成分を他のハロゲンイオン ( $\text{Cl}^-$ ) で置換した混晶につき、その吸収スペクトルの変化を濃度の関数として、詳細に追求した。

その結果、まず成分イオンの半径の違いが大きい場合 (KBr-NaBr) でも蒸着薄膜状態で安定な混晶をつくっていることを確認した。これは、吸収測定結果の再現性からも類推できることではあるが、申請者は薄膜の電子回折像を直接観測することにより、格子定数の一様な変化を測定して、その検証を行なっている。

混晶をつくった場合の KBr のスペクトルの変化は、混入する相手によってその模様の異なることがわかったが、それらの違いは、最近試みられた理論的考察に基づいて、矛盾なく説明できることを示している。ただし、KBr-NaBr 系において、混晶系における吸収帯の位置の変化が、純物質におけるものより低

エネルギー側にまで及ぶ現象は従来の理論によっても説明できず、将来にわたって物理的に興味のある問題が提起されている。

ハロゲンを置換した KBr-KCl 系については、数年前に Mahr によって室温における測定が試みられ、その結果が従来の理論的考察による予想と一致しない点が、最近問題となっていた。しかしながら今回申請者によって行なわれた低温における測定の結果、従来の測定結果は根本的に修正する必要があることが明らかになった。

これらの研究結果は、すべて、混晶内における電子の振舞、およびそれを通じて結晶の電子的構造の特性を明らかにする上に、多大な貢献をなすものであり、またこの問題に対する今後の研究発展の重要な端緒となるものと考えられる。参考論文で得られた結果は、すべて主論文にもられた内容を指向する意味での予備的な内容と意義をもっており、申請者が固体物性の分野、殊に真空紫外領域の光物性の分野において、広い知識とすぐれた研究能力をもつことを示している。

以上のように、本論文は独自の方法によって、励起子の問題をより深く理解する上で、固体物性の研究の発展に寄与するところが少なくない。従って、本論文は理学博士の学位論文として価値があるものと認められる。